

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-241607
(P2002-241607A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L	77/00	C 0 8 L 77/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/04 7/00	C 0 8 K 3/04 7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-43547 (P2001-43547)

(22) 出願日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 西村 透

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 斎藤 真希子

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

Fターム(参考) 4J002 CL011 CL031 CL051 DA037

DE118 DE138 DE188 DE238

DF018 DJ006 DJ008 DJ018

DJ038 DJ048 DK008 DL008

FA048 FD018

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリアミド樹脂と層状珪酸塩からなる組成物の有する高剛性・高強度を維持しながら、さらに靱性にも優れるポリアミド樹脂組成物を得る。

【解決手段】 (A) ポリアミド樹脂100重量部に対し、(B) 膨潤性層状珪酸塩0.5~75重量部、

(C) カーボンブラック0.5~75重量部からなるポリアミド樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂組成物中における膨潤性層状珪酸塩の含有量をb重量部、カーボンブラックの含有量をc重量部としたときにc/bの値が0.5以上であるポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアミド樹脂100重量部に対し、(B) 膨潤性層状珪酸塩0.5～75重量部および(C) カーボンブラック0.5～75重量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂組成物中における膨潤性層状珪酸塩の含有量を b 重量部、カーボンブラックの含有量を c 重量部とした時、 c/b の値が0.5以上であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】(B) 膨潤性層状珪酸塩が層間に有機オニウムイオンを含有する膨潤性層状珪酸塩であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】前記膨潤性層状珪酸塩の板状結晶層の平均層間距離が1.6～2.9nmであることを特徴とする請求項1または2記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】(C) カーボンブラックのDBP吸油量が50ml/100g以上であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】請求項1～4いずれか記載のポリアミド樹脂組成物100重量部に対し、さらに(D) 充填材5～200重量部を含有してなるポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリアミド樹脂組成物に関するものである。より詳しくは、剛性と靱性に優れ、低比重であるポリアミド樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、熱可塑性樹脂の機械的性質を改良するために、ガラス繊維や無機充填剤を樹脂に配合することが実施されている。しかし、これらの無機フィラーを単純に配合するだけでは、樹脂中の無機フィラーの分散や界面接着も悪く、耐衝撃性が低い、表面外観に劣るといった問題がある。そこで、熱可塑性樹脂と無機フィラーとの親和性や結合力を高める為に、無機フィラーの表面に有機シラン等のカップリング処理を施し、樹脂中のフィラー分散を改良する方法があるが、かかる方法では樹脂と無機フィラーとの間のなじみを良くする程度であり、十分な改良には到っていない。また、通常のフィラーでは、十分な強度を得るためには充填量を上げる必要があり、得られる樹脂組成物が高比重になる。そのため軽量化を目的に樹脂化を行うような用途においては、適用が困難であった。

【0003】ところで、無機層状化合物の一種である粘土鉱物は、フィラーとしての使用が古くから試みられているが、通常の混合、混練では、二次凝集が生じ、樹脂中への均一な分散が困難であった。そこで特開平8-12881号公報には層状珪酸塩をホストとし特定の4級アンモニウムイオンゲストとする層間化合物を用いることで、均一な分散を得ようとする試みがなされている。

また、特開平8-151449号公報や特開平9-48856号公報には粘土鉱物を溶媒で膨潤させた後に樹脂と溶融混練し、押出機に設けたベント口等から脱揮することで溶媒を除去することが開示されている。これらの方法では、少量の層状珪酸塩の添加量で大きな剛性向上が達成されているが、層状珪酸塩の分散は必ずしも十分ではなく、凝集物の存在によって、得られる成形体の靱性が低いという課題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は上述の問題を解消すること、すなわち、これまでに得られている層状珪酸塩を分散させたポリアミド樹脂組成物の有する、高剛性・高強度を維持しながら、さらに靱性にも優れると言う極めて優れた性質を発現するポリアミド樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリアミド樹脂に膨潤性層状珪酸塩とカーボンブラックを併用して配合することにより、上記の課題を解決し、高靱性で靱性に優れると言う極めて優れた性質を発現するポリアミド樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明に至った。

【0006】すなわち本発明は、(1) (A) ポリアミド樹脂100重量部に対し、(B) 膨潤性層状珪酸塩0.5～75重量部および(C) カーボンブラック0.5～75重量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂組成物中における膨潤性層状珪酸塩の含有量を b 重量部、カーボンブラックの含有量を c 重量部としたときに c/b の値が0.5以上であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物、(2) (B) 膨潤性層状珪酸塩が層間に有機オニウムイオンを含有する膨潤性層状珪酸塩であることを特徴とする前記(1)記載のポリアミド樹脂組成物、(3) 前記膨潤性層状珪酸塩の板状結晶層の平均層間距離が1.6～2.9nmであることを特徴とする前記(1)または(2)記載のポリアミド樹脂組成物、(4) (C) カーボンブラックのDBP吸油量が50ml/100g以上であることを特徴とする前記(1)～(3)いずれか記載のポリアミド樹脂組成物、(5) 前記(1)～(4)いずれか記載のポリアミド樹脂組成物100重量部に対し、さらに(D) 充填材5～200重量部を含有してなるポリアミド樹脂組成物、を構成とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明で用いる(A) ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とするポリアミドである。その原料の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチ

ル安息香酸などのアミノ酸、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、(2, 2, 4-または2, 4, 4-)トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられる。本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマーもしくはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0009】本発明において、とくに好適に用いられるポリアミド樹脂は、200℃以上の融点を有するポリアミド樹脂である。かかるポリアミドを用いることにより、得られる成形体としても優れた耐熱性や強度を持つものを得ることができる。具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミドコポリマー(ナイロン6T/12)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン66/6I/6)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタ

ルアミド/ポリ(2-メチルペンタメチレン)テレフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/M5T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンセバカミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/610/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6T/12/66)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/12/6I)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

【0010】とりわけ好ましいものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66コポリマー、ナイロン610およびナイロン66/6I/6コポリマー、ならびにナイロン6T/66コポリマー、ナイロン6T/6Iコポリマー、ナイロン6T/6コポリマー、ナイロン6T/12コポリマー、ナイロン6T/12/66コポリマー、ナイロン6T/12/6Iコポリマーなどのヘキサメチレンテレフタルアミド単位を有する共重合体から選ばれる少なくとも一種のポリアミドである。これらのポリアミド樹脂は成形性、耐熱性、靱性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

【0011】ポリアミド樹脂の重合度は、通常の成形加工が施せる程度であれば、とくに制限がないが、ポリアミド樹脂1重量%の98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度として、2.0~4.0の範囲のものが好ましい。

【0012】本発明で用いるポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度は $2 \times 10^{-5} \sim 15 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $3 \times 10^{-5} \sim 12 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、特に好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ である。末端アミノ基濃度をかか範囲内とすることで、層状珪酸塩複合体の分散性は良好になり、成形品の靱性も一層優れたものとなる。

【0013】本発明で用いる(B)膨潤性層状珪酸塩とは、粘土ハンドブック第41頁(日本粘土学会編、技報堂(昭和42年1月15日発行))に示されるがごときアルミニウム、マグネシウム、リチウム等の金属を含む八面体シートの上に珪酸四面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持つものであり、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有している。

【0014】その1枚の板状結晶の大きさは、通常幅0.05~0.5 μm 、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンの陽イオン交換容量は20~300meq/100gのものが挙げられ、好ましくは陽イオン交換容量が40~110meq/100g、より好ましくは60~95meq/100gであ

る。陽イオン交換容量はメチレンブルー吸着法で測定した値である。

【0015】かかる膨潤性層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物が好ましく用いられ、特にモンモリロナイトが最も好ましく用いられる。

【0016】本発明で用いる膨潤性層状珪酸塩は、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換されていることが好ましい。

【0017】前記有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好ましい。アンモニウムイオンとしては、一級アンモニウムイオン、二級アンモニウムイオン、三級アンモニウムイオンおよび四級アンモニウムイオンのいずれであっても良い。

【0018】一級アンモニウムイオンとしては、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。二級アンモニウムイオンとしては、メチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。三級アンモニウムイオンとしては、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。四級アンモニウムイオンとしては、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウムなどのトリアルキルメチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0019】また、これらの他にもアニリン、p-フェニレンジアミン、 α -ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12

-アミノドデカン酸などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

【0020】上述のアンモニウムイオンの中でも、炭素数が15~30の四級アンモニウムイオンを用いることが非常に好ましい。かかる四級アンモニウムイオンとしては、具体的にはトリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられ、特にトリオクチルメチルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムを用いることが最も好ましい。

【0021】本発明において層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された膨潤性層状珪酸塩は、交換性の陽イオンを層間に有する膨潤性層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で交換させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、該膨潤性層状珪酸塩に液状あるいは溶融させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【0022】本発明において、膨潤性層状珪酸塩中に含有される有機オニウムイオンの量は、ポリアミド樹脂組成物中における膨潤性層状珪酸塩の分散性、溶融時の熱安定性、成形時のガスや臭気の発生を抑制するなどの点から、膨潤性層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し、0.4~2.0当量の範囲であることが好ましく、0.8~1.2当量の範囲が更に好ましい。

【0023】本発明において膨潤性層状珪酸塩の板状結晶層の平均層間距離は1.6~2.9nmであることが好ましい。ここで平均層間距離とは、層状珪酸塩複合体の乾燥粉末を広角X線回折測定して求められる面間隔を言う。平均層間距離が1.6nm未満の場合または2.9nmを超える場合は、ポリアミド樹脂と溶融混練した場合の層状珪酸塩の分散性が低下する場合がある。層間距離は、用いる層状珪酸塩のカチオン交換容量、有機オニウムイオンのかさ高さ(炭素数)、有機オニウムイオンの量によって調整することができる。

【0024】また、これら膨潤性層状珪酸塩は上記の有機オニウム塩はその交換可能な陽イオンを置換することに加え、反応性官能基を有するカップリング剤で処理して使用することは、より優れた機械的強度を得られるために好ましく採用される。かかるカップリング剤としてはイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【0025】特に好ましいのは、有機シラン系化合物(以下シランカップリング剤と言うこともある)である。その具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有ア

ルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。特に、炭素-炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。これらシランカップリング剤での膨潤性層状珪酸塩の処理は、シランカップリング剤と膨潤性層状珪酸塩を接触せしめることを通じ行われるが、例えば、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中、あるいはこれらの混合溶媒中でシランカップリング剤を膨潤性層状珪酸塩に吸着させる方法や、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌混合機の中に該膨潤性層状珪酸塩を添加し、攪拌しながらシランカップリング剤あるいは有機溶媒を含む水溶液の形で滴下して吸着させる方法、あるいは膨潤性層状珪酸塩に直接シランカップリング剤を添加して、乳鉢等で混合して吸着させることによる方法などを挙げることができる。膨潤性層状珪酸塩をシランカップリング剤で処理する場合には、シランカップリング剤のアルコキシ基の加水分解を促進するために水、酸性水、アルカリ性水等を同時に混合するのが好ましい。また、シランカップリング剤の反応効率を高めるため、水のほかにメタノールやエタノール等の水、シランカップリング剤両方を溶解する有機溶媒を混合してもかまわない。このようなシランカップリング剤で処理した膨潤性層状珪酸塩を熱処理することによってさらに反応を促進させることも可能である。なお、予め膨潤性層状珪酸塩をカップリング剤で処理する代わりに、有機オニウムイオンで交換性陽イオンを交換した層状珪酸塩と熱可塑性ポリエステルを熔融混練する際に、これらカッ

プリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いてもよい。

【0026】本発明において(B)膨潤性層状珪酸塩の含有量は本発明のポリアミド樹脂100重量部に対し、0.5~75重量部である。好ましくは、0.7~50重量部、更に好ましくは1~25重量部である。含有量が0.5重量部未満であると剛性改良効果が小さく、75重量部を超えると靱性が低下し、本発明の目的を達成することができない。

【0027】本発明のポリアミド樹脂組成物は必要に応じて、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体を含有することができる。その具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、およびこれらとオレフィン化合物の重合体などが挙げられる。前記オレフィン化合物の重合体にはスチレン、イソブチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルなど、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物以外のオレフィン化合物が本発明の効果を損なわない範囲で共重合されていても差し支えないが、実質的にカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物重合体であることが好ましい。オレフィン化合物重合体の重合度は2~100が好ましく、より好ましくは2~50であり、特に好ましくは2~20である。中でも、無水マレイン酸、ポリ無水マレイン酸が最も好ましく用いられる。ポリ無水マレイン酸としては、例えば、ジャーナル・オブ・マクロモレキュラー・サイエンス・レビューズ・マクロモレキュラー・ケミストリー(J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.) C13(2)巻、235頁(1975)等に記載のものをを用いることができる。

【0028】これらカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体の添加量はポリアミド樹脂組成物100重量部に対して0.05~10重量部であると衝撃強度の向上効果、組成物の流動性が良好となるため好ましく、さらに0.1~5重量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~3重量部である。

【0029】なお、ここで用いるカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体は実質的にポリアミド樹脂と熔融混練する際に無水物の構造を形成するものが好ましく、これらオレフィン化合物またはオレフィン化合物の重合体を加水分解してカルボン酸あるいはその水溶液の様な形態で熔融混練に供し、熔融混練の際の加熱により脱水反応させ、酸無水物を形成させつつ熱可塑性樹脂と熔融混練する方法が好適に用いられる。

【0030】本発明で用いる(C)カーボンブラックとは、その製造法や原料からアセチレンブラック、ガスブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマ

ルブラック、ファーンブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラック、ケッチェンブラックなどと称される化合物群である。本発明に用いるカーボンブラックは、その原料、製造法は特に限定されないが、アセチレンブラック、ファーンブラックが特に好適に用いられる。またカーボンブラックは、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボンブラックが製造されている。本発明に用いるカーボンブラックは、これらの特性に特に制限は無いが、平均粒径が500nm以下、好ましくは5~100nm、更に好ましくは、10~70nmである。また、DBP吸油量は50ml/100g以上が好ましく、特に100ml/100g以上が好ましい。また、2種類以上のカーボンブラックを併用することも可能である。

【0031】本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれる(C)カーボンブラックの含有量は(A)ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.5~75重量部である。好ましくは、0.7~50重量部、更に好ましくは1~25重量部である。含有量が0.5重量部未満であると剛性改良効果が小さく、含有量が75重量部を超えると靱性が低下し、本発明の目的を達成することができない。

【0032】本発明は(A)ポリアミド樹脂中に、(B)膨潤性層状珪酸塩と(C)カーボンブラックが特定の量比で配合されていることが特徴である。すなわち、(B)膨潤性層状珪酸塩の含有量をb重量部、(C)カーボンブラックの含有量をc重量部としたときに、その比c/bが0.5以上、好ましくは0.7以上、さらに好ましくは1.0以上である。c/bの値がこの範囲にある場合に限り、膨潤性層状珪酸塩とカーボンブラックによる相乗的な機械物性向上が発現する。c/bの値が0.5未満の場合は、相乗的な機械物性向上効果が低減する。

【0033】本発明のポリアミド樹脂組成物には(D)充填材を含有することができる。かかる充填剤を含有することにより得られる成形体の強度・剛性をさらに向上させることができる。該充填材としては無機、有機のいずれの充填剤でも良く、また形状に関しても、板状、棒状、球状などの非繊維状や繊維状または針状など制限はない。充填材の具体例としてはガラス繊維、ポリアクリロニトリル(PAN)系やビッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維やアルミニウム繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリフェニレンスルフィド繊維、液晶ポリエステル繊維などの有機繊維、チタン酸カリウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカーなどのウィスカー、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄

などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの充填材が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填材を2種類以上併用することも可能である。

【0034】また、これら充填材は反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。かかるカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【0035】これら充填材の配合量はポリアミド樹脂組成物100重量部に対し5~200重量部、好ましくは10~150重量部、より好ましくは20~120重量部である。

【0036】本発明のポリアミド樹脂組成物は、例えば、(A)ポリアミド樹脂と(B)層状珪酸塩(C)カーボンブラックを熔融混練する方法で製造することができる。熔融混練の方法には特に制限はなく、ポリアミド樹脂の熔融状態で機械的剪断を行うことができればよい。その熔融混練方法もバッチ式または連続式のいずれでも良いが、生産性に優れるため連続式の方が生産性の面から好ましい。具体的な混練装置にも制限はないが、押出機、特に二軸押出機を用いることが生産性の面で好ましい。スクリュアアレンジにも特に制限は無いが、層状珪酸塩をより均一に分散させるためにニーディングゾーンを設けることが好ましい。また、熔融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、熔融混練装置にベント口を設けることも好ましく用いられる。

【0037】熔融混練の順序にも特に制限はないが、(A)ポリアミド樹脂、(B)層状珪酸塩、(C)カーボンブラックを全て同時に押出機に投入して熔融混練する方法か、(A)ポリアミド樹脂と(B)層状珪酸塩を熔融混練した後、次いで(C)カーボンブラックを熔融混練する方法が好ましい。なお、(D)充填材を配合する場合も混練方法は自由に選択し得る。例えば、押出機の上流側で(A)ポリアミド樹脂、(B)層状珪酸塩、(C)カーボンブラックを投入し熔融混練し、下流側の投入口から(D)充填材を投入する方法、(A)~(D)成分全てを一括に投入し熔融混練する方法、(A)、(B)、(D)を先に熔融混練し、(C)を最後に投入する方法などが挙げられる。

【0038】本発明のポリアミド樹脂組成物には本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤(ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体等)、耐候剤

(レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等)、離型剤及び滑剤(モンタン酸及びその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスアミド、ビス尿素及びポリエチレンワックス等)、顔料(硫化カドミウム、フタロシアニン、メタリック顔料等)、染料(ニグロシン等)、結晶核剤(タルク、シリカ、カオリン、クレイ等)、可塑剤(p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等)、帯電防止剤(アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等)、難燃剤(赤燐、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化PPO、臭素化PC、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等)、他の重合体(ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ABS樹脂、SAN樹脂、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBS、SEBS、各種エラストマー等)を添加することができる。

【0039】本発明の熱可塑性樹脂組成物は押出成形、射出成形など通常の加工方法で容易に成形品とすることができる。得られた成形品は少ないフィラー量で、高い曲げ弾性率を示し、靱性に優れるため、種々のエンジニアリング部品、構造材料に適している。

【0040】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の骨子は以下の実施例に限定されるものではない。

【0041】評価項目と測定方法

ポリアミド樹脂の重合度：98%濃硫酸中、25℃、濃度1重量%で測定した相対粘度として求めた。

【0042】ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度：フェノール/エタノール溶液(フェノール83.5%)をチモールブルーを指示薬として用い、塩酸で中和滴定した。

【0043】層状珪酸塩の層間距離：広角X線回折装置(理学電気製RINT1100)を用い、層状珪酸塩複合体の粉末試料を $2\theta=2\sim 20$ 度の範囲で測定し、d(001)ピークをもって層間距離を求めた。

【0044】曲げ試験：ASTM D790に準じて測定を行った。用いた試験片は1/2インチ×5インチ×1/4インチの棒状試験片である。

【0045】衝撃試験：1/8"厚のアイゾット衝撃試験片を用い、ASTM D256に準じて評価した。

【0046】実施例1

市販のNa型モンモリロナイト(陽イオン交換容量85 meq/100g)100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド(BDMS：炭素数27)36g(陽イオン交換容量(CEC)に対して1.0倍)を溶解させた温水2リットルを添加して1時間攪拌した。生じた沈殿を汙別した後、温水で洗浄した。この洗浄と汙別の操作を3回行い、得られた固体を80℃で真空乾燥し、膨潤性層状珪酸塩(B-1)を得た。広角X線回折で求めた層間距離は1.9nmであった。次に別途合成した相対粘度が2.74、末端アミノ基濃度 6.0×10^{-5} mol/gのナイロン6樹脂(A-1)90重量部に、この膨潤性層状珪酸塩(B-1)を5重量部、粒子径55nm、DBP吸油量130ml/100gのカーボンブラック(三菱化学製：#3030)(C-1)を5重量部配合し、タンブラーミキサーでプレブレンドした後、シリンダ温度を250℃に設定したTEX30型二軸押出機(日本製鋼所社製)を用いて熔融混練し、ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物はペレタイズした後、80℃で10時間真空乾燥し、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い、試験片を得た。機械物性の評価結果を表1に示した。

【0047】実施例2、3

実施例1において、カーボンブラックとして粒子径28nm、DBP吸油量75ml/100gの三菱化学製#33(C-2)あるいは粒子径16nm、DBP吸油量46ml/100gの三菱化学製#900(C-3)を用いた以外は実施例1と全く同様にポリアミド樹脂組成物を製造し、成形・評価を行った。結果を表1に示した。

【0048】比較例1～3

実施例1において、カーボンブラックと膨潤性層状珪酸塩の配合量を表1に示した組成とした以外は実施例1と同様にポリアミド樹脂組成物を製造し、成形・評価を行った。結果を表1に示した。

【0049】実施例4、比較例4、5

実施例1で用いたものと同じナイロン6樹脂(A-1)、膨潤性層状珪酸塩(B-1)、カーボンブラック(C-1)を表2に示す組成で配合し、タンブラーミキサーでプレブレンドした後、シリンダ温度を250℃に設定したTEX30型二軸押出機(日本製鋼所社製)の上流側投入口から供給し、さらに直径13μmのガラス繊維(チョップドストランド)(D-1)を下流側の投入口から供給し、熔融混練しポリアミド樹脂組成物を得た。実施例1と同様にして成形評価を行い、得られた結果を表2に示した。

【0050】実施例5、比較例6、7

実施例1においてBDMSの添加量をモンモリロナイトの陽イオン交換容量の1.2倍とする以外は同様にして膨潤性層状珪酸塩(B-2)を製造した。広角X線回折

で求めた層間距離は2.1nmであった。別途合成した相対粘度が2.78、末端アミノ基濃度 3.3×10^{-5} mol/gのナイロン66樹脂(A-2)に、この膨潤性層状珪酸塩(B-2)および、実施例1で用いたものと同じカーボンブラック(C-1)を表3に示す組成で配合、熔融混練し樹脂組成物を得た。熔融混練の条件はシリンダ設定温度を280℃とする以外は、実施例1と同様である。得られた樹脂組成物はペレタイズした後、80℃で10時間真空乾燥し、シリンダ温度280℃、金型温度80℃で射出成形を行い、試験片を得た。機械物性の評価結果を表3に示した。

【0051】実施例6、比較例8、9

表1

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
A-1	重量部	90	90	90	90	90	93
B-1	重量部	5	5	5		10	5
C-1	重量部	5			10		2
C-2	重量部		5				
C-3	重量部			5			
c/b	—	1.0	1.0	1.0	—	—	0.4
曲げ強度	MPa	129	127	125	110	125	123
曲げ弾性率	GPa	4.2	4.2	4.0	3.1	4.0	3.9
Izod衝撃強度	kJ/m ²	150	123	80	300	50	50

【0053】

【表2】

表2

	単位	実施例4	比較例4	比較例5
A-1	重量部	90	90	90
B-1	重量部	5		10
C-1	重量部	5	10	
D-1	重量部	50	50	50
c/b	—	1.0	—	—
曲げ強度	MPa	247	210	200
曲げ弾性率	GPa	12.6	9.2	12.0
Izod衝撃強度	kJ/m ²	87	90	20

【0054】

【表3】

表3

	単位	実施例5	比較例6	比較例7	実施例6	比較例8	比較例9
A-2	重量部	90	90	90	90	90	90
B-2	重量部	5		10	5	10	
C-1	重量部	5	10		5		10
D-1	重量部				50	50	50
c/b	—	1.0	—	—	1.0	—	—
曲げ強度	MPa	124	110	110	220	208	175
曲げ弾性率	GPa	4.4	3.3	4.4	13.0	10.4	12.6
Izod衝撃強度	kJ/m ²	70	300	23	66	95	25

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、高弾性率・高強度なポリアミド樹脂組成物が得られ、さらに従来の層状珪酸塩を配合したポリアミド樹脂組成物に不足していた靱性に

実施例5で用いたものと同じナイロン66樹脂(A-2)、膨潤性層状珪酸塩(B-2)、カーボンブラック(C-1)を表3に示す組成で配合し、タンブラーミキサーでブレンドした後、シリンダ温度を280℃に設定したTEX30型二軸押出機(日本製鋼所社製)の上流側投入口から供給し、さらに直径13μmのガラス繊維(チョップドストランド)(D-1)を下流側の投入口から供給し、熔融混練しポリアミド樹脂組成物を得た。実施例5と同様に成形評価を行った。結果を表3に示す。

【0052】

【表1】

も優れたポリアミド樹脂組成物が得られるので、自動車部品、電機・電子部品、建材、家具、日用雑貨品などの成形品用に適している。